

# ÜBER XANTHYLOMETHINE

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

URS ARNI

aus Bibern SO



# ÜBER XANTHYLOMETHINE

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

URS ARNI

aus Bibern SO



Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf  
Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. C. A. Grob.

Basel, den 24. April 1956

Prof. Dr. *E. Wenk*

Dekan

Herrn Urs Arni wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Universität Basel am 24. April 1956 erlaubt, diese verkürzte  
Fassung seiner am 24. April 1956 genehmigten Inauguraldissertation  
drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

#### Über Xanthylo methine

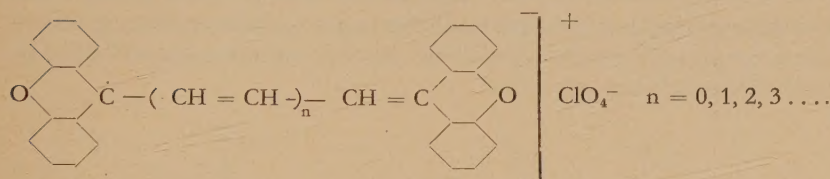
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

## THEORETISCHER TEIL

Xanthylocyanine sind Methinfarbstoffe, die das Xanthenringsystem enthalten. Aus farbtheoretischen Erwägungen erschien es uns wünschenswert, dieses wenig bearbeitete Gebiet zu erschließen<sup>1</sup>. Wie in den bekannten Reihen der Methinfarbstoffe sind auch bei den Xanthylocyaninen grundsätzlich drei Haupttypen denkbar: 1. symmetrische Xanthylocyanine, 2. unsymmetrische Xanthylocyanine und 3. Xanthylomerocyanine.

Von den symmetrischen Xanthylocyaninen



war bisher nur das Monomethin durch Kondensation von 9-Methylxanthyliumperchlorat und Xanthon in  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$  dargestellt worden [1]. Ich habe nun auch das Tri-, Penta- und Heptamethin synthetisiert.

Zunächst arbeitete ich für das als Ausgangsmaterial benötigte 9-Methylxanthyliumperchlorat eine verbesserte Methode aus. Die bisherige Methode [2] – Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Xanthon in Äther – gestattete nur geringe Ansätze. Löst man aber das Xanthon in Benzol, so kann man Ansätze mit 40 g Xanthon bequem durchführen.

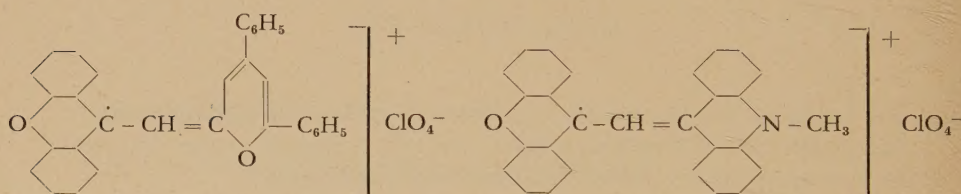
Für die Synthese der Polymethine ließen sich die klassischen Methoden ohne weiteres anwenden. Das Trimethin erhielt ich durch Kondensation von 9-Methylxanthyliumperchlorat mit Orthoameisensäureester, das Penta- und Heptamethin durch Kondensation mit dem Malondialdehyddianilid-chlorhydrat, das Heptamethin analog mit dem Chlorhydrat des Glutacondialdehyddianilids. Die Kondensation mit den beiden letztgenannten Komponenten verlief in Essigsäureanhydrid schon bei Zimmertemperatur. Bei der Kondensation mit Orthoameisensäureester mußte mit einem Gemisch von Essig-

<sup>1</sup>In der ungekürzten Fassung meiner Dissertation werden die wenigen bekannten Vertreter aufgezählt und ihre Synthesen besprochen. Ferner werden die Mesomerieverhältnisse dieser Körperklasse behandelt.

säure-Acetanhydrid in der Wärme gearbeitet werden. In Acetanhydrid allein bleibt die Reaktion bei einer gelben Vorstufe stehen (Kondensationsprodukt 1 : 1 ?). Über Lösungsfarben und Absorptionsmaxima der nunmehr erschlossenen Klasse der symmetrischen Xanthylocyane orientiert folgende kleine Zusammenstellung:

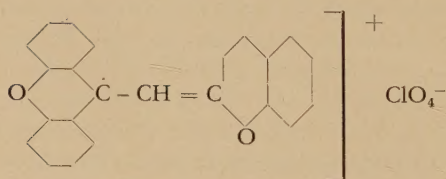
|             |       |         |          |                  |            |
|-------------|-------|---------|----------|------------------|------------|
| Monomethin  | (I)   | $n = 0$ | blaugrün | $\lambda_{\max}$ | 648 $m\mu$ |
| Trimethin   | (II)  | 1       | blaugrün |                  | 705 $m\mu$ |
| Pentamethin | (III) | 2       | laubgrün |                  | 785 $m\mu$ |
| Heptamethin | (IV)  | 3       | hellgrün |                  | 865 $m\mu$ |

Als nächste Aufgabe stellte ich mir die Darstellung einiger unsymmetrischer Xanthylomonomethine. Versuche zur Kondensation von Xanthon in  $\text{POCl}_3$  unter Zusatz von  $\text{PCl}_5$  mit verschiedenen Methylcarbeniumsalzen, wie z. B. N-Methylchinaldiniumsalz, Lepidiniumjodäthylat usw., führten nicht zum Erfolg. Dagegen gelangte man über den umgekehrten Weg, Kondensation von geeigneten heterocyclischen Carbonylverbindungen mit 9-Methylxanthylumperchlorat, zum Ziel:



V in Eisessig blaurot  
 $\lambda_{\max}$  560  $m\mu$   
 (aus Diphenyl- $\alpha$ -pyron)

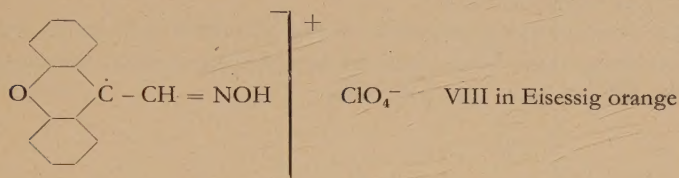
VI in Eisessig karminrot  
 $\lambda_{\max}$  503  $m\mu$   
 (aus N-Methylacridon)



VII in Eisessig violett  
 $\lambda_{\max}$  580  $m\mu$   
 (aus Cumarin)

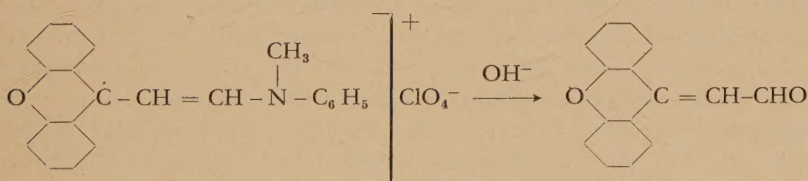
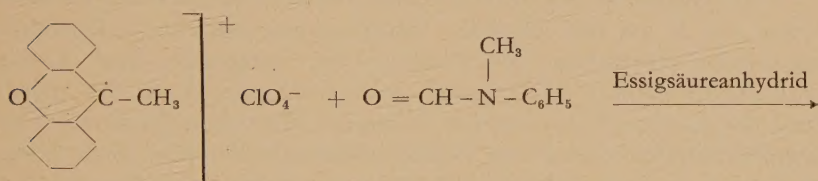
N-Methylchinolon und Thioxanthon ließen sich mit 9-Methylxanthylumsalz nicht zur Kondensation bringen.

Nun stellte ich durch Einwirkung von Amylnitrit auf 9-Methylxanthylumperchlorat das 9-Formoxim-xanthylumperchlorat (VIII) dar:



Man konnte erwarten, daß dieses Salz mit Methylcarbeniumsalzen unter Abspaltung von HCN und H<sub>2</sub>O sich zu unsymmetrischen Monomethinen würde kondensieren lassen, da die analoge Reaktion bei Formoximsalzen von N-Heterocyclen verschiedentlich beobachtet worden ist. Überraschenderweise gelang hier die Kondensation nicht.

In ganz ungewöhnlich eleganter Weise ließ sich der Methylenxanthen- $\omega$ -aldehyd synthetisieren:



IX braune Kristalle  
 $\lambda_{\text{max}} 452 \text{ m}\mu$  (in Eg.)

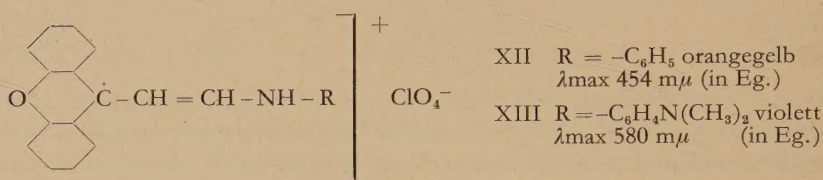
X gelbe Nadeln  
 $\lambda_{\text{max}} 370 \text{ m}\mu$  (in Eg.)

Es ist bemerkenswert, daß X in kristalliner und analysenreiner Form gefaßt werden konnte, während sonst  $\omega$ -Aldehyde sehr schwer kristallisieren. Der Aldehyd wurde durch sein Dinitrophenylhydrazon (XI) näher charakterisiert.

Mit Hilfe des neu synthetisierten Aldehydes X war nun die Möglichkeit gegeben, durch Kondensation mit primären aromatischen Aminen Aryl-

aminovinylxanthyliumsalze, durch Kondensation mit Methylcarbeniumsalzen unsymmetrische Xanthylotrimethine und durch Kondensation mit Verbindungen, welche eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzen, Merocyanine herzustellen.

Die Arylaminovinylxanthyliumsalze bilden sich sehr leicht, wenn man X mit einem geringen Überschuß des betreffenden Amines und einigen Tropfen Perchlorsäure in Alkohol erhitzt:



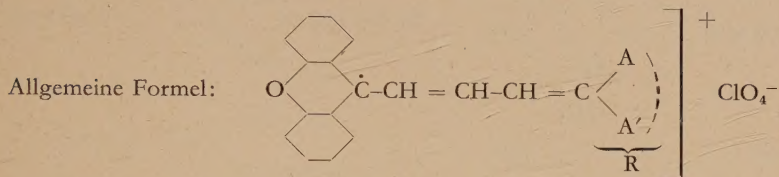
Analoge Salze wurden erhalten mit o-Anisidin (orangerot), p-Phenetidin (orangerot), p-Aminodiphenylamin (blauviolett), Benzidin (rotviolett) und Dianisidin (rotviolett)<sup>2</sup>.

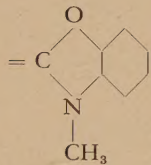
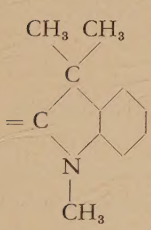
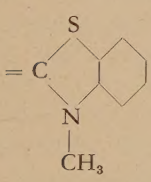
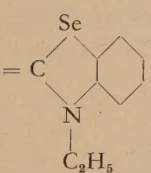
Unsymmetrische Xanthylotrimethine synthetisierte ich durch Kondensation von X mit den folgenden Methylcarbeniumsalzen: 1,2-Dimethylbenzoxazoliumperchlorat, dem Perchlorat der Fischerschen Base (Trimethylmethylenindolin), 1,2-Dimethyl-benzthiazoliumperchlorat, N-Äthyl-2-methylbenzselenazoliumperchlorat, N-Methylchinaldiniumperchlorat, 9,10-Dimethylacridiniumperchlorat, 9-Methylthioxanthyliumperchlorat, 2-Methylbenzopyryliumperchlorat und 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat. Mit 9-Methylxanthyliumperchlorat erhielt ich schließlich auch das symmetrische Xanthylotrimethin (II), das nach Schmelzpunkt und Absorptionskurve identisch ist mit dem weiter oben nach der klassischen Orthoameisensäureester-Methode erhaltenen Produkt. Die Kondensation wurde im allgemeinen durch kurzes Erwärmen der Komponenten in Essigsäureanhydrid vollzogen. Mit N-Äthyl-2-methyl-4,6-diphenylpyridiniumsalz konnte bei keiner Reaktionsbedingung eine Kondensation erzielt werden. Es gelang aber, das gesuchte Produkt XXIV aus dem Xanthen-4', 6'-diphenylpyran-9,2'-trimethinperchlorat (XIII) durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Äthylamin zu erhalten, wobei der Sauerstoff des Pyranringes durch die -N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe ersetzt wurde.

Ferner stellte ich noch einige unsymmetrische Xanthylcyanine durch Kondensation von X mit folgenden α, α'-Diaryläthylenen dar: Diphenyläthylen, Anisylphenyläthylen, Dianisyläthylen, Dimethylaminophenyläthylen,

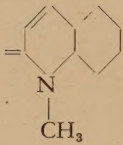
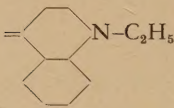
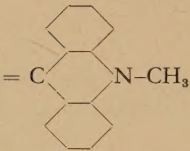
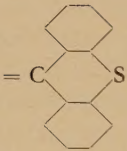
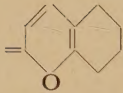
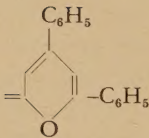
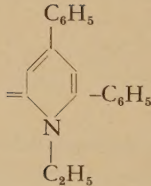
<sup>2</sup> In der ungekürzten Fassung wird die Beziehung zwischen Konstitution und Farbe dieser Körperklasse etwas näher besprochen.

Tetramethyldiaminodiphenyläthylen. Die Kondensation erfolgte in Essigsäureanhydrid unter Zugabe einiger Tropfen eines Gemisches von Eisessig, Acetanhydrid und Perchlorsäure<sup>3</sup>.



|      | R                                                                                   | Lösungsfarbe<br>(in Eisessig) | $\lambda_{\max}$ (in Eg.) |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| XIV  |    | orangerot                     | 484 m $\mu$               |
| XV   |    | blaurot                       | 520 m $\mu$               |
| XVI  |   | rot                           | 504 m $\mu$               |
| XVII |  | blaurot                       | 515 m $\mu$               |

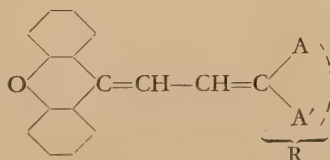
<sup>3</sup> Bezüglich des Verhaltens der neuen Xanthylcyanine gegen Basen und starke Säuren sei auf die Angaben in der ungekürzten Fassung verwiesen.

|       | R                                                                                   | Lösungsfarbe<br>(in Eisessig) | $\lambda_{\text{max}}$ (in Eg.) |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| XVIII |    | blautichig rot                | 495 m $\mu$                     |
| XIX   |    | blautichig rot                | 502 m $\mu$                     |
| XX    |    | blauviolett                   | 570 m $\mu$                     |
| XXI   |    | blaugrün                      | 722 m $\mu$                     |
| XXII  |   | blau                          | 650 m $\mu$                     |
| XXIII |  | blau                          | 618 m $\mu$                     |
| XXIV  |  | orangegelb                    | 458 m $\mu$                     |

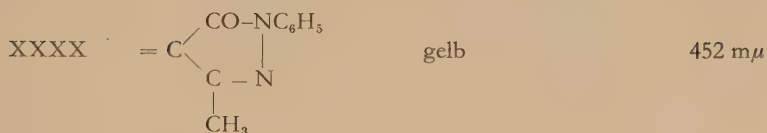
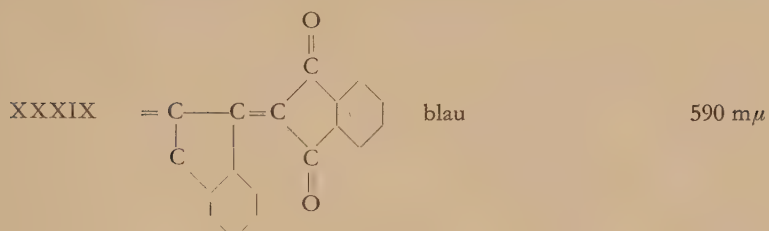
| R                                                                                                                                               | Lösungsfarbe<br>(in Eisessig) | $\lambda_{\max}$ (in Eg.) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| XXV = $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$                                    | blau                          | 595 m $\mu$               |
| XXVI = $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$                       | blau                          | 665 m $\mu$               |
| XXVII = $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$          | blaugrün                      | 688 m $\mu$               |
| XXVIII = $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2 \end{array}$                | blau                          | 702 m $\mu$               |
| XXIX = $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2 \end{array}$ | blau                          | 665 m $\mu$               |

Schließlich wurden noch eine Anzahl Merocyanine aufgebaut durch Kondensation von X mit folgenden Komponenten: Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Cyanessigester, Malodinitril, p-Nitrobenzylcyanid, Cumaron, Oxythionaphten, Indoxyl, Indandion, Bindon, Phenylmethylpyrazolon und Barbitursäure. Das geeignete Kondensationsmittel mußte von Fall zu Fall ausprobiert werden (vgl. experimentellen Teil). Das von *K. Tauf* [3] auf anderem Wege synthetisierte Xanthen-indandion-dimethin-merocyanin (XXXVIII) sowie das von *W. Hofmann* [4] beschriebene Xanthen-oxythionaphten-dimethin-merocyanin (XXXVI) wurden von mir ebenfalls mit Hilfe von X hergestellt. Xanthen-bindon-dimethin-merocyanin (XXXIX) konnte auf zwei Wegen erhalten werden, einmal durch Kondensation von X mit Bindon, das andere Mal durch Kondensation von Bindonaldehyd [5] mit 9-Methylxanthylumperchlorat.

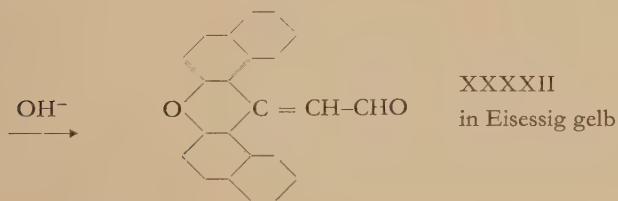
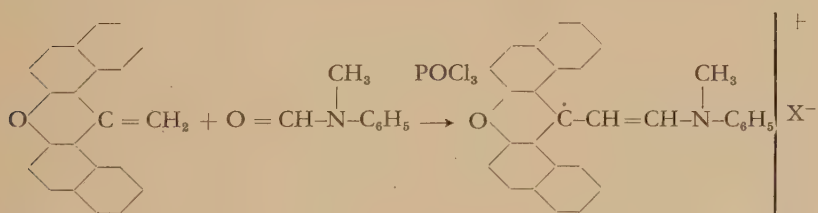
Allgemeine Formel:



|        | R                                                                                                                                                            | Lösungsfarbe<br>(in Eisessig) | $\lambda_{\text{max}}$ (in Eg.) |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| XXX    | $\text{=C} \begin{cases} \text{CO-CH}_3 \\ \text{CO-CH}_3 \end{cases}$                                                                                       | gelb                          | 408 m $\mu$                     |
| XXXI   | $\text{=C} \begin{cases} \text{CO-C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO-C}_6\text{H}_5 \end{cases}$                                                                     | gelb                          | 420 m $\mu$                     |
| XXXII  | $\text{=C} \begin{cases} \text{CN} \\ \text{CO-OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$                                                                                  | gelb                          | 422 m $\mu$                     |
| XXXIII | $\text{=C} \begin{cases} \text{CN} \\ \text{CN} \end{cases}$                                                                                                 | gelb                          | 432 m $\mu$                     |
| XXXIV  | $\text{—C} \begin{cases} \text{CN} \\ \text{—} \end{cases} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$                                                        | gelb                          | 442 m $\mu$                     |
| XXXV   | $\text{=C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{cases} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—} \begin{cases} \text{C} \\ \text{O} \end{cases}$  | gelb                          | 458 m $\mu$                     |
| XXXVI  | $\text{=C} \begin{cases} \text{S} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{cases} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—} \begin{cases} \text{C} \\ \text{O} \end{cases}$  | orangerot                     | 495 m $\mu$                     |
| XXXVII | $\text{=C} \begin{cases} \text{NH} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{cases} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—} \begin{cases} \text{C} \\ \text{O} \end{cases}$ | blaustichig rot               | 530 m $\mu$                     |



In einem Anhang wird eine Anzahl Methine aus Methylendinaphtoxanthen beschrieben. Zur Darstellung des  $\omega$ -Aldehydes mußte hier in  $\text{POCl}_3$  gearbeitet werden:



In analoger Weise wie aus dem Xanthaldehyd (X) wurden die Kondensationsprodukte von XXXXII mit folgenden Komponenten gefaßt:

|          | Kondensationskomponente               | Lösungsfarbe (Eg.) | $\lambda_{\max}$ (Eg.) |
|----------|---------------------------------------|--------------------|------------------------|
| XXXXIII  | Anilin                                | orangerot          | 520 $m\mu$             |
| XXXXIV   | 9-Methyl-dinaptho-xanthylumperchlorat | stumpf violett     | 514 und 650 $m\mu$     |
| XXXXV    | 9-Methylxanthylum-perchlorat          | violett            | 504 und 610 $m\mu$     |
| XXXXVI   | Perchlorat der Fischerscher. Base     | blaurot            | 552 $m\mu$             |
| XXXXVII  | Cyanessigester                        | gelb               | 450 $m\mu$             |
| XXXXVIII | Malodinitril                          | gelb               | 460 $m\mu$             |
| XXXXIX   | Cumaranon                             | gelb               | 470 $m\mu$             |
| L        | Oxythionaphten                        | blaustichig rot    | 500 $m\mu$             |
| LI       | Indandion                             | blaustichig rot    | 508 $m\mu$             |
| LII      | Methylphenylpyrazolon                 | orange             | 482 $m\mu$             |

Vergleicht man die Dinaphtoxanthylcyanine und -merocyanine mit den entsprechenden Xanthenderivaten, so stellt man fest, daß die ersteren um 5–30  $m\mu$  bei längeren Wellen absorbieren. Eine Ausnahme macht das symmetrische Dinaphtoxanthylumtrimethin (XXXXIV). Wie Kalottenmodelle zeigen, weist dieses Salz eine starke sterische Hinderung auf. Es ist möglich, daß dies der Grund für die unerwartet kurzwellige Absorption ist.

In der ungekürzten Fassung meiner Dissertation werden in einem umfangreichen Kapitel die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei den Xanthylomethinen diskutiert. Es ergibt sich dabei, daß noch viel Material neu geschaffen werden müßte, um alle auftauchenden Probleme zu lösen. So fehlen noch eine ganze Anzahl symmetrischer Cyanine und Oxonole, um bei den unsymmetrischen Xanthylomethinen die Abweichungen von der sogenannten Mittelwertsregel [6] zu erfassen. Bei einigen Xanthylomethinen fällt die Lage des Absorptionsmaximums aus dem Rahmen des bisher Üblichen. Es entsteht der Eindruck, daß die bisherigen Deutungsmöglichkeiten, nämlich sterische Hinderung und Unterschiede in der Basizität der Endglieder, nicht ausreichen, sondern daß noch andere Einflüsse mitwirken, deren Natur gegenwärtig noch nicht erfaßbar ist. An dieser Stelle seien folgende Tatsachen hervorgehoben:

Die symmetrischen Xanthylomethine zeigen in bezug auf den Verlauf ihrer Absorptionskurven ein ganz ungewöhnliches Verhalten. Besonders

der erste Vinylensprung von nur 55  $m\mu$  stellt eine Ausnahme dar, die in diesem Ausmaß vorher nur einmal, in der Reihe der Pyrrol-Cyanine [7] beobachtet worden ist. Die Erklärung dieser Tatsache als die Folge eines sterischen Effektes erscheint im Falle der Xanthylo methine sehr unbefriedigend, da die Acridinomethine [8], welche einen analogen sterischen Aufbau besitzen, ein normales Verhalten zeigen. Die Beantwortung der Frage nach der Ursache dieser Erscheinung muß deshalb noch offengelassen werden.

Bei den unsymmetrischen Xanthylo methinen mit ringgeschlossenen Endgliedern bewegen sich die Abweichungen des beobachteten  $\lambda_{\max}$  vom theoretischen Mittelwert bei den Monomethinen zwischen 14 und 164  $m\mu$ , bei den Trimethinen zwischen 39 und 206  $m\mu$ . Die Werte sind am geringsten in der Benzopyranreihe, am größten beim unsymmetrischen Trimethin mit dem 1-Äthyl-4,6-diphenylpyridinring als Endglied. Die Diaryldivinylxanthyliumsalze zeigen Abweichungen zwischen 2 und 110  $m\mu$ . Die geringste Differenz zeigt die Dianisylreihe. Auch in der Reihe der Xanthylo merocyanine werden starke Abweichungen vom Mittelwert beobachtet, nämlich 101 bis 205  $m\mu$ .

Wie bereits angedeutet, ist es heute noch nicht möglich, die Größe der Abweichungen sowie die Werte für die Vinylensprünge in allen Fällen theoretisch zu verstehen. Für die weitere Forschung dürfte es wertvoll sein, daß nun erkennbar wird, welche Typen von Methinen zu synthetisieren sind und wo neuartige Probleme in Erscheinung getreten sind.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Für experimentelle Einzelheiten sei auf die unverkürzte Fassung verwiesen.

### A. Ausgangsprodukte

*9-Methylxanthyliumperchlorat*. – Nach M. Coenen, Diss., Bonn 1935, mit einigen Verbesserungen.

*Methylen-dinaphtoxanthen*. – Nach Helv. 30, 189 (1947), mit einigen Verbesserungen.

### B. Xanthylocyanine

*I Bis-xanthen-9,9'-monomethinperchlorat*. – Nach Helv. 24, 396 E (1941),  $\lambda_{\max}$  648  $m\mu$  (in Eisessig).

*II Bis-xanthen-9,9'-trimethinperchlorat*. – a) Aus Methylenxanthen- $\omega$ -aldehyd und 9-Methylxanthyliumperchlorat in Essigsäureanhydrid. b) Aus 9-Methylxanthyliumperchlorat und Orthoameisensäureester in Eisessig-Acetanhydrid (2 : 1).

Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig-Acetanhydrid). Smp. 233–235°. Lösung in Eisessig blaugrün,  $\lambda_{\max}$  705 m $\mu$ .

|                     |        |         |   |        |
|---------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{29}H_{19}O_6Cl$ | Ber. C | 69,81 % | H | 3,81 % |
|                     | Gef. C | 69,62 % | H | 3,85 % |

*III Bis- $\alpha$ xanthen-9,9'-pentamethinperchlorat.* – Aus 9-Methylxanthyliumperchlorat und Malondialdehyddianilid in Essigsäureanhydrid. Grüne Nadelchen (aus Eisessig-Acetanhydrid). Smp. 234–237°. Lösung in Eisessig laubgrün,  $\lambda_{\max}$  785 m $\mu$ .

|                     |        |         |   |        |
|---------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{31}H_{21}O_6Cl$ | Ber. C | 70,93 % | H | 4,03 % |
|                     | Gef. C | 70,96 % | H | 4,18 % |

*IV Bis- $\alpha$ xanthen-9,9'-heptamethinperchlorat.* – Aus 9-Methylxanthyliumperchlorat und Glutacondialdehyddianilid in Acetanhydrid. Gelblichgrüne Nadelchen. Smp. 190–193°. Lösung in Eisessig hellgrün,  $\lambda_{\max}$  865 m $\mu$ .

|                     |        |         |   |        |
|---------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{33}H_{23}O_6Cl$ | Ber. C | 71,93 % | H | 4,21 % |
|                     | Gef. C | 71,88 % | H | 4,39 % |

*V Xanthen-4,6'-diphenylpyran-9,2'-monomethinperchlorat.* – Aus 9-Methylxanthyliumperchlorat und 4,6-Diphenyl- $\alpha$ -pyron in Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid. Grüne Nadeln (aus Eisessig). Smp. 262–264°. Lösung in Eisessig blaurot,  $\lambda_{\max}$  560 m $\mu$ .

|                     |        |         |   |        |
|---------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{31}H_{21}O_6Cl$ | Ber. C | 70,92 % | H | 4,03 % |
|                     | Gef. C | 71,13 % | H | 4,11 % |

*VI Xanthen-10'-methylacridin-9,9'-monomethinperchlorat.* – Aus 9-Methylxanthyliumperchlorat und Methylacridon in Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid. Rote Nadelchen (aus Eisessig). Smp. 294–96°. Lösung in Eisessig rot,  $\lambda_{\max}$  502–504 m $\mu$ .

|                      |        |         |   |        |
|----------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{28}H_{20}O_5NCl$ | Ber. C | 69,21 % | H | 4,15 % |
|                      | Gef. C | 69,44 % | H | 4,20 % |

*VII Xanthen-benzopyran-9,2'-monomethinperchlorat.* – Aus 9-Methylxanthyliumperchlorat und Cumarin in Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid. Schwarzes Pulver (aus Eisessig und Äther). Smp. etwa 160°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  580–582 m $\mu$ .

|                     |        |         |   |        |
|---------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{23}H_{15}O_6Cl$ | Ber. C | 65,34 % | H | 3,58 % |
|                     | Gef. C | 65,48 % | H | 3,73 % |

*VIII 9-Formoxim- $\alpha$ xanthyliumperchlorat.* – Aus 9-Methylxanthyliumperchlorat und Amylnitrit in Eisessig. Rote Blättchen (aus Eisessig und Äther). Smp. etwa 215°. Lösung in Eisessig orangefot.

|                      |        |         |   |        |   |        |
|----------------------|--------|---------|---|--------|---|--------|
| $C_{14}H_{10}O_6NCl$ | Ber. C | 51,95 % | H | 3,11 % | N | 4,33 % |
|                      | Gef. C | 51,84 % | H | 3,24 % | N | 4,39 % |

*IX 9-Phenylmethylaminovinyl-xanthyliumperchlorat.* – Aus 9-Methyl-xanthyliumperchlorat und Methylformylanilin in Acetanhydrid. Rohprodukt genügend rein zur Weiterverarbeitung. Braune Kristalle (aus Eisessig). Smp. 129–131°. Lösung in Eisessig orangegelb,  $\lambda_{\max}$  452 m $\mu$ .

|                      |        |         |   |        |
|----------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{22}H_{18}O_5NCl$ | Ber. C | 64,16 % | H | 4,41 % |
|                      | Gef. C | 64,44 % | H | 4,60 % |

*X Methylenxanthen- $\omega$ -aldehyd.* – Aus Rohprodukt IX durch Verseifung mit wäßriger Natronlauge. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Smp. 68–70°. Lösung in Eisessig blaßgelb,  $\lambda_{\max}$  370–372 m $\mu$ .

|                   |        |         |   |        |
|-------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{15}H_{10}O_2$ | Ber. C | 81,06 % | H | 4,54 % |
|                   | Gef. C | 81,10 % | H | 4,50 % |

*XI Methylenxanthen- $\omega$ -aldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon.* – Aus X und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol und conc. HCl. Dunkelrote Nadelchen. Smp. 232–234° (Lösung in Eisessig orangegelb).

|                      |        |         |   |        |   |         |
|----------------------|--------|---------|---|--------|---|---------|
| $C_{21}H_{14}O_5N_4$ | Ber. C | 62,68 % | H | 3,51 % | N | 13,93 % |
|                      | Gef. C | 62,76 % | H | 3,61 % | N | 13,92 % |

*XII 9-Phenylaminovinyl-xanthyliumperchlorat.* – Aus X und Anilin in Alkohol. Rote Blättchen (aus Eisessig). Smp. 236–238°. Lösung in Eisessig orangegelb,  $\lambda_{\max}$  454 m $\mu$ .

|                      |        |        |
|----------------------|--------|--------|
| $C_{21}H_{16}NO_5Cl$ | Ber. N | 3,52 % |
|                      | Gef. N | 3,57 % |

*XIII p-Dimethylaminophenylaminovinyl-xanthyliumperchlorat.* – Aus X und p-Dimethylaminoanilin in Alkohol. Grüne Nadelchen (aus Eisessig). Smp. 221 bis 222°. Lösung in Eisessig violett,  $\lambda_{\max}$  580 m $\mu$ .

|                        |        |        |
|------------------------|--------|--------|
| $C_{23}H_{21}O_5N_2Cl$ | Ber. N | 6,34 % |
|                        | Gef. N | 6,33 % |

*XIV Xanthen-N-methylbenzoxazol-9,2'-trimethinperchlorat.* – Aus X und 1,2-Dimethylbenzoxazoliumperchlorat in Acetanhydrid (plus wenig Piperidin). Braune Kristalle (aus Eisessig). Smp. 228–231°. Lösung in Eisessig orangerot,  $\lambda_{\max}$  484 m $\mu$ .

|                      |        |         |   |        |
|----------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{24}H_{18}O_6NCl$ | Ber. C | 63,79 % | H | 4,02 % |
|                      | Gef. C | 63,88 % | H | 4,35 % |

*XV Xanthen-1', 3', 3'-trimethylindolin-9,2'-trimethinperchlorat.* – Aus X und Fischerbasenperchlorat in Acetanhydrid. Grüne, glänzende Kristalle (aus Eisessig). Smp. 246–248°. Lösung in Eisessig blaurot,  $\lambda_{\max}$  520–522 m $\mu$ .

|                      |        |         |   |        |
|----------------------|--------|---------|---|--------|
| $C_{27}H_{24}O_5NCl$ | Ber. C | 67,85 % | H | 5,06 % |
|                      | Gef. C | 67,99 % | H | 5,26 % |

*XVI Xanthen-N-methylbenzthiazol-9,2'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und 1,2-Dimethylbenzthiazoliumperchlorat. Dunkelgrüne, glänzende Kristalle. Smp. 244–246°. Lösung in Eisessig rot,  $\lambda_{\max}$  504 m $\mu$ .

|                       |               |         |
|-----------------------|---------------|---------|
| $C_{24}H_{18}O_5NClS$ | Ber. C 61,60% | H 3,88% |
|                       | Gef. C 61,90% | H 4,10% |

*XVII Xanthen-N-äthylbenzselenazol-9,2'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und N-Äthyl-2-methylselenazoliumperchlorat. Grüne Kristalle. Smp. 230–232°. Lösung in Eisessig blaurot,  $\lambda_{\max}$  514–516 m $\mu$ .

|                        |              |          |
|------------------------|--------------|----------|
| $C_{25}H_{20}O_5NClSe$ | Ber. N 2,65% | Cl 6,70% |
|                        | Gef. N 2,80% | Cl 6,61% |

*XVIII Xanthen-N-methylchinolin-9,2'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und N-Methylchinaldiniumperchlorat. Schwarzgrüne Kristalle. Smp. 254–256°. Lösung in Eisessig bläulich rot,  $\lambda_{\max}$  494–496 m $\mu$ .

|                      |               |         |
|----------------------|---------------|---------|
| $C_{26}H_{20}NO_5Cl$ | Ber. C 67,60% | H 4,37% |
|                      | Gef. C 67,63% | H 4,34% |

*XIX Xanthen-N-äthylclinolin-9,4'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und N-Äthyl-lepidiniumperchlorat. Grüne Kristalle. Smp. 254–256°. Lösung in Eisessig bläustichig rot,  $\lambda_{\max}$  502 m $\mu$ .

|                      |               |         |
|----------------------|---------------|---------|
| $C_{27}H_{22}O_5NCl$ | Ber. C 68,14% | H 4,66% |
|                      | Gef. C 68,11% | H 4,70% |

*XX Xanthen-N-methylacridin-9,9'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und 9,10-Dimethylacridiniumperchlorat. Grüne Nadeln. Smp. 218–220°. Lösung in Eisessig bläuviolett,  $\lambda_{\max}$  570–572 m $\mu$ .

|                      |               |         |
|----------------------|---------------|---------|
| $C_{30}H_{22}O_5NCl$ | Ber. C 70,38% | H 4,33% |
|                      | Gef. C 70,20% | H 4,40% |

*XXI Xanthen-thioxanthen-9,9'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und 9-Methylthioxanthylumperchlorat. Dunkle, glänzende Kristalle. Smp. 202–206°. Lösung in Eisessig blaugrün,  $\lambda_{\max}$  722 m $\mu$ .

|                      |               |         |         |
|----------------------|---------------|---------|---------|
| $C_{28}H_{18}O_5SCl$ | Ber. C 67,63% | H 3,72% | S 6,23% |
|                      | Gef. C 67,40% | H 3,75% | S 5,84% |

*XXII Xanthen-benzopyran-9,2'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und 2-Methylbenzopyryliumperchlorat. Grüne Nadeln. Smp. 217–220°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  650 m $\mu$ .

|                     |               |         |
|---------------------|---------------|---------|
| $C_{25}H_{17}O_6Cl$ | Ber. C 66,90% | H 3,82% |
|                     | Gef. C 66,99% | H 3,94% |

*XXIII Xanthen-4',6'-diphenylpyran-9,2'-trimethinperchlorat.* – Analog XV aus X und 4'6-Diphenylpyryliumperchlorat. Bläulich schimmernde, verfilzte Nadeln. Smp. 247–250°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  618 m $\mu$ .

|                     |               |         |
|---------------------|---------------|---------|
| $C_{33}H_{23}O_6Cl$ | Ber. C 71,93% | H 4,21% |
|                     | Gef. C 71,68% | H 4,28% |

*XXIV Xanthen-N-äthyl-4',6'-diphenylpyridin-9,2'-trimethinperchlorat.* – Aus XXIII und Äthylamin in Alkohol. Braune Kristalle (aus Eisessig). Smp. 230–232°. Lösung in Eisessig orange gelb,  $\lambda_{\max}$  456–460 m $\mu$ .

|                      |               |         |
|----------------------|---------------|---------|
| $C_{35}H_{28}O_5NCl$ | Ber. C 72,72% | H 4,88% |
|                      | Gef. C 72,78% | H 4,94% |

*XXV 9-Diphenyldivinyl-xanthyliumperchlorat.* – Aus X und Diphenyläthylen in Acetanhydrid-Eisessig plus Perchlorsäure. Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). Smp. 222–225°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  595 m $\mu$ .

|                     |              |         |
|---------------------|--------------|---------|
| $C_{29}H_{21}O_5Cl$ | Ber. C 71,82 | H 4,37% |
|                     | Gef. C 71,90 | H 4,31% |

*XXVI 9-Anisylphenyldivinyl-xanthyliumperchlorat.* – Analog XXV und Anisylphenyläthylen. Kupferrote, glänzende Kristalle. Smp. 204–206°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  665 m $\mu$ .

|                     |              |         |
|---------------------|--------------|---------|
| $C_{30}H_{23}O_5Cl$ | Ber. C 69,97 | H 4,50% |
|                     | Gef. C 69,80 | H 4,85% |

*XXVII 9-Dianisyldivinyl-xanthyliumperchlorat.* – Analog XV aus X und Dianisyläthylen. Goldigglänzende Kristalle. Smp. 223–227°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  688 m $\mu$ .

|                     |              |         |
|---------------------|--------------|---------|
| $C_{31}H_{25}O_7Cl$ | Ber. C 68,32 | H 4,62% |
|                     | Gef. C 68,40 | H 4,71% |

*XXVIII 9-Dimethylaminodiphenyl-divinyl-xanthyliumperchlorat.* – Analog XXV aus X und Dimethylaminodiphenyläthylen. Grüne Nadelchen. Smp. 189–192°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  700–705 m $\mu$ .

|                      |              |        |         |
|----------------------|--------------|--------|---------|
| $C_{31}H_{26}O_5NCl$ | Ber. C 70,52 | H 4,96 | N 2,65% |
|                      | Gef. C 70,48 | H 4,91 | N 2,68% |

*XXIX 9-Tetramethyldiaminodiphenyl-divinyl-xanthyliumperchlorat.* – Analog XXV aus X und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen. Grüne Nadelchen. Smp. 217–218°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  665 m $\mu$ .

|                        |              |        |         |
|------------------------|--------------|--------|---------|
| $C_{33}H_{31}O_5N_2Cl$ | Ber. C 69,40 | H 5,47 | N 4,91% |
|                        | Gef. C 69,10 | H 5,56 | N 4,95% |

*XXX Xanthen-acetylaceton-dimethin-merocyanin.* – Aus X und Acetylaceton in Pyridin und Piperidin. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Smp. 122–124°. Lösung in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  406–408 m $\mu$ .

|                   |        |       |   |       |
|-------------------|--------|-------|---|-------|
| $C_{20}H_{16}O_3$ | Ber. C | 78,93 | H | 5,30% |
|                   | Gef. C | 78,96 | H | 5,27% |

*XXXI Xanthen-dibenzoylmethan-dimethin-merocyanin.* – Analog XXX aus X und Dibenzoylmethan. Ziegelrote Nadeln. Smp. 167–169°. Lösung in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  418–420 m $\mu$ .

|                   |        |       |   |       |
|-------------------|--------|-------|---|-------|
| $C_{30}H_{20}O_3$ | Ber. C | 84,09 | H | 4,71% |
|                   | Gef. C | 84,20 | H | 4,85% |

*XXXII Xanthen-cyanessigester-dimethin-merocyanin.* – Analog XXX aus X und Cyanessigester. Orangerote Kristalle. Smp. 142–144°. Lösung in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  422 m $\mu$ .

|                    |        |       |   |       |
|--------------------|--------|-------|---|-------|
| $C_{20}H_{15}O_3N$ | Ber. C | 75,69 | H | 4,76% |
|                    | Gef. C | 75,72 | H | 4,83% |

*XXXIII Xanthen-malodinitril-dimethin-merocyanin.* – Analog XXX aus X und Malodinitril. Rote Nadeln (aus Eisessig). Smp. 238–241°. Lösung in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  432 m $\mu$ .

|                    |        |       |   |       |
|--------------------|--------|-------|---|-------|
| $C_{18}H_{10}ON_2$ | Ber. C | 79,89 | H | 3,73% |
|                    | Gef. C | 79,95 | H | 3,74% |

*XXXIV Xanthen-p-nitrobenzylcyanid-dimethin-merocyanin.* – Aus X und p-Nitrobenzylcyanid in Pyridin. Braune Nadelchen (aus Eisessig). Smp. 228–230°. Lösung in Eisessig orange gelb,  $\lambda_{\max}$  440–442 m $\mu$ .

|                      |        |       |   |       |
|----------------------|--------|-------|---|-------|
| $C_{23}H_{14}O_3N_2$ | Ber. C | 75,40 | H | 3,85% |
|                      | Gef. C | 75,45 | H | 3,93% |

*XXXV Xanthen-cumaranon-dimethin-merocyanin.* – Aus X und Cumaranon in Borsäure-Acetanhydrid. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). Smp. 175–177°. Lösung in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  458 m $\mu$ .

|                   |        |       |   |       |
|-------------------|--------|-------|---|-------|
| $C_{23}H_{14}O_3$ | Ber. C | 81,64 | H | 4,17% |
|                   | Gef. C | 81,69 | H | 4,22% |

*XXXVI Xanthen-oxythionaphthen-dimethin-merocyanin.* – Analog XXXV aus X und Oxythionaphthen. Braunrote Nadeln (aus Eisessig). Smp. 231–234°. Lösung in Eisessig rot,  $\lambda_{\max}$  495 m $\mu$ .

|                    |        |       |   |       |
|--------------------|--------|-------|---|-------|
| $C_{23}H_{14}O_2S$ | Ber. C | 77,94 | H | 3,98% |
|                    | Gef. C | 77,96 | H | 3,91% |

*XXXVII Xanthen-indoxyl-dimethin-merocyanin.* – Aus X und Indoxyl in Pyridin und Piperidin. Grüne, glänzende Kristalle. Smp. etwa 162° (aus Ligroin). Lösung in Eisessig bläulich rot,  $\lambda_{\max}$  530 m $\mu$ .

|                    |              |         |
|--------------------|--------------|---------|
| $C_{23}H_{15}O_2N$ | Ber. C 81,88 | H 4,48% |
|                    | Gef. C 81,85 | H 4,61% |

*XXXVIII Xanthen-indandion-dimethin-merocyanin.* – Aus X und Indandion in Pyridin. Braunrote Kristalle (aus Eisessig). Smp. 241–242°. Lösung in Eisessig orange,  $\lambda_{\max}$  480 m $\mu$ .

|                   |              |         |
|-------------------|--------------|---------|
| $C_{24}H_{14}O_3$ | Ber. C 82,27 | H 4,03% |
|                   | Gef. C 82,17 | H 4,09% |

*XXXIX Xanthen-bindon-dimethin-merocyanin.* – a) Analog XXXV aus X und Bindon. b) Aus Bindonaldehyd (nach L. Mamlok, Diss., Zürich 1943) und 9-Methylxanthyliumperchlorat. Schwarze, mikroskopisch kleine Kristalle (aus Eisessig-Acetanhydrid). Smp. 227–228°. Lösung in Eisessig blau,  $\lambda_{\max}$  590–595 m $\mu$ .

|                   |              |         |
|-------------------|--------------|---------|
| $C_{33}H_{18}O_4$ | Ber. C 82,83 | H 3,79% |
|                   | Gef. C 82,70 | H 3,95% |

*XXXX Xanthen-phenylmethylpyrazolon-dimethin-merocyanin.* – Aus X und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in Pyridin. Braune, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Smp. 204–207°. Lösung in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  450–452 m $\mu$ .

|                      |              |         |
|----------------------|--------------|---------|
| $C_{25}H_{18}O_2N_2$ | Ber. C 79,35 | H 4,79% |
|                      | Gef. C 79,45 | H 4,86% |

*XXXXI Xanthen-barbitursäure-dimethin-merocyanin.* – Aus X und Barbitursäure in Pyridin, ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). Smp. etwa 330°. Lösung in Eisessig orange,  $\lambda_{\max}$  488 m $\mu$ .

|                      |              |         |
|----------------------|--------------|---------|
| $C_{19}H_{12}O_4N_2$ | Ber. C 68,67 | H 3,64% |
|                      | Gef. C 68,86 | H 3,76% |

*XXXXII Methylen-dinaphtoxanthen- $\omega$ -aldehyd.* – Kondensationsprodukt aus Methylen-dinaphtoxanthen und Methylformylanilin in  $POCl_3$  mit wäßriger Natronlauge verseifen. Gelbe Kristalle (aus Äthanöl). Smp. 177–178°. Lösung in Eisessig zitronengelb.

|                   |              |         |
|-------------------|--------------|---------|
| $C_{23}H_{14}O_2$ | Ber. C 85,70 | H 4,38% |
|                   | Gef. C 85,79 | H 4,40% |

*XXXXIII 13-Phenylaminovinyl-dinaphtoxanthyliumperchlorat.* – Aus XXXXII und Anilin in Eisessig (plus einige Tropfen Perchlorsäure). Rote Kristalle (aus Eisessig). Smp. 184–185°. Lösung in Eisessig orangerot,  $\lambda_{\max}$  518–520 m $\mu$ .

|                      |              |         |
|----------------------|--------------|---------|
| $C_{29}H_{20}O_5NCl$ | Ber. C 69,95 | H 4,05% |
|                      | Gef. C 70,10 | H 4,15% |

*XXXXIV Bis-dinaphtoxanthen-13,13'-trimethinperchlorat.* – Aus XXXXII und 13-Methylindinaphtoxanthylumperchlorat in Essigsäureanhydrid. Schwarzes Pulver (aus Acetanhydrid). Smp. etwa 240°. Lösungsfarbe in Eisessig stumpf violett,  $\lambda_{\max}$  514 m $\mu$ , 650 m $\mu$ .

|                     |              |         |
|---------------------|--------------|---------|
| $C_{45}H_{27}O_6Cl$ | Ber. C 77,31 | H 3,89% |
|                     | Gef. C 77,40 | H 3,91% |

*XXXXV Dinaphtoxanthen-xanthen-13,9'-trimethinperchlorat.* – Aus XXXXII und 9-Methylxanthylumperchlorat in Essigsäureanhydrid. Kleine, grünschimmernde Kristalle (aus Acetanhydrid). Smp. 292–296°. Lösungsfarbe in Eisessig violett,  $\lambda_{\max}$  504 m $\mu$ , 610 m $\mu$ .

|                     |              |         |
|---------------------|--------------|---------|
| $C_{37}H_{23}O_6Cl$ | Ber. C 74,18 | H 3,87% |
|                     | Gef. C 74,02 | H 3,90% |

*XXXXVI Dinaphtoxanthen-1', 3', 3'-trimethylindolin-9,2'-trimethinperchlorat.* – Aus XXXXII und dem Perchlorat der Fischerschen Base in Essigsäureanhydrid. Braunrote Kristalle (aus Eisessig). Smp. 220–222°. Lösungsfarbe in Eisessig blau-rot,  $\lambda_{\max}$  552 m $\mu$ .

|                      |              |         |
|----------------------|--------------|---------|
| $C_{35}H_{28}O_5NCl$ | Ber. C 72,72 | H 4,88% |
|                      | Gef. C 72,74 | H 4,99% |

*XXXXVII Dinaphtoxanthen-cyanessigester-dimethin-merocyanin.* – Aus XXXXII und Cyanessigester in Pyridin. Rote Kristalle (aus Eisessig). Smp. 220–222°. Lösungsfarbe in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  448–450 m $\mu$ .

|                    |              |         |
|--------------------|--------------|---------|
| $C_{28}H_{19}O_3N$ | Ber. C 80,56 | H 4,59% |
|                    | Gef. C 80,60 | H 4,58% |

*XXXXVIII Dinaphtoxanthen-malodinitril-dimethin-merocyanin.* – Aus XXXXII und Malodinitril in Pyridin. Braune Nadeln (aus Alkohol). Smp. 264–267°. Lösungsfarbe in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  460 m $\mu$ .

|                    |              |         |
|--------------------|--------------|---------|
| $C_{26}H_{14}ON_2$ | Ber. C 84,30 | H 3,81% |
|                    | Gef. C 84,39 | H 3,85% |

*XXXXIX Dinaphtoxanthen-cumaron-dimethin-merocyanin.* – Aus XXXXII und Cumaranon in Borsäure-Acetanhydrid. Ziegelrote Kristalle. Smp. 261–264°. Lösungsfarbe in Eisessig gelb,  $\lambda_{\max}$  470 m $\mu$ .

|                   |              |         |
|-------------------|--------------|---------|
| $C_{31}H_{18}O_3$ | Ber. C 84,91 | H 4,14% |
|                   | Gef. C 84,98 | H 4,16% |

*L Dinaphtoxanthen-oxythionaphten-dimethin-merocyanin.* – Analog XXXXIX aus XXXXII und Oxythionaphten. Rote Nadeln (aus Eisessig). Smp. 295–297°. Lösungsfarbe in Eisessig blautichig rot,  $\lambda_{\max}$  500 m $\mu$ .

|                    |              |         |
|--------------------|--------------|---------|
| $C_{31}H_{18}O_2S$ | Ber. C 81,91 | H 3,99% |
|                    | Gef. C 82,22 | H 4,10% |

*LI Dinaphthoxanthen-indandion-dimethin-merocyanin.* - Aus XXXXII und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in Pyridin. Grünlich glänzende Kristalle (aus Eisessig). Smp. 290–295°. Lösungsfarbe in Eisessig bläulich rot,  $\lambda_{\max}$  506–508 m $\mu$ .

|                   |              |          |
|-------------------|--------------|----------|
| $C_{32}H_{18}O_3$ | Ber. C 85,32 | H 4,03 % |
|                   | Gef. C 85,50 | H 4,10 % |

*LII Dinaphthoxanthen-phenylmethylpyrazolon-dimethin-merocyanin.* - Aus XXXXII und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 in Pyridin. Grünlich glänzende Kristalle (aus Eisessig). Smp. 278–280°. Lösungsfarbe in Eisessig orangerot,  $\lambda_{\max}$  480–482 m $\mu$ .

|                      |              |          |
|----------------------|--------------|----------|
| $C_{33}H_{22}O_2N_2$ | Ber. C 82,82 | H 4,63 % |
|                      | Gef. C 82,86 | H 4,68 % |

- [1] *R. Wizinger und G. Renckhoff*, *Helv.* 24, 396 E (1941).
- [2] *M. Coenen*, Diss., Bonn 1935.
- [3] *K. Tauß*, Diss., Zürich 1944.
- [4] *W. Hofmann*, Diss., Basel 1951.
- [5] *L. Mamlok*, Diss., Zürich 1943.
- [6] *L. G. S. Brooker*, *Frontiers in chemistry*, Vol. 3, 63 ff. (1945).
- [7] *L. G. S. Brooker*, *Chem. Rev.* 41, 325 (1947).
- [8] *R. Hož*, Diss., Basel 1956.

## CURRICULUM VITAE

Am 23. Mai 1927 wurde ich, Urs Arni, in Solothurn geboren als Sohn des Hermann Arni und der Bertha geb. Lysser. Ich bin Bürger von Bibern (Solothurn).

Nach Absolvierung der Primarschule besuchte ich in den Jahren 1939 bis 1946 die Kantonsschule Solothurn und schloß mit dem Maturitätszeugnis Typus C ab. Im Herbst 1946 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, wo ich mich dem Studium der Chemie als Hauptfach widmete. Als Nebenfächer wählte ich physikalische Chemie, Physik und Mathematik. Die vorliegende Arbeit führte ich in den Jahren 1952–1955 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger im Institut für Farbenchemie der Universität Basel aus.







